

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平7-509339

第7部門第1区分

(43)公表日 平成7年(1995)10月12日

(51) Int.Cl.
H 05 B 33/10
C 09 K 11/06
H 05 B 33/14

識別記号 庁内整理番号 F I
6929-3K
Z 9280-4H
6929-3K

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全10頁)

(21)出願番号 特願平6-504320
(86) (22)出願日 平成5年(1993)7月26日
(85)翻訳文提出日 平成7年(1995)1月27日
(86)国際出願番号 PCT/GB93/01574
(87)国際公開番号 WO94/03031
(87)国際公開日 平成6年(1994)2月3日
(31)優先権主張番号 9215929.2
(32)優先日 1992年7月27日
(33)優先権主張国 イギリス(GB)
(81)指定国 E P (A T, B E, C H, D E,
D K, E S, F R, G B, G R, I E, I T, L U, M
C, N L, P T, S E), J P, K R, U S

(71)出願人 ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジー リミテッド
イギリス国、ケンブリッジ シービー1
2ジェービー ステーション ロード 13
(72)発明者 フレンド リチャード ヘンリー
イギリス国、ケンブリッジ エスビー3
9エルジー パートン ロード 37
(72)発明者 ホルムズ アンドリュー ブルース
イギリス国、ケンブリッジ シービー2
2エイエル ニュートン ロード 19
(74)代理人 弁理士 千葉 剛宏 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 エレクトロルミネッセンス装置

(57)【要約】

エレクトロルミネッセンス装置は、陰極と陽極との間に配置した少なくとも2つの活性な半導体共役重合体発光層を有する。これらの層は、少なくとも2つの層の少なくとも一部がデバイスの発光帯域にあるよう配置する。

請求の範囲

- エレクトロルミネッセンス装置であって、
正の電荷担体を注入するための第1の電荷担体注入層と、
励起された際に第1の波長の放射を発するよう選択されたバンドギャップを有する半導体共役重合体の第1の層と、
励起された際に第2の波長の放射を発するよう選択されたバンドギャップを有する半導体共役重合体の第2の層と、
負の電荷担体を注入するための第2の電荷担体注入層と、
前記層に対して電界をかけるのを可能とする手段とを備え、第1および第2の層のそれぞれの少なくとも一部が該装置の発光帯域に位置し、前記発光帯域は、正および負の電荷担体が互いに結合して励起子を形成する該装置の励起領域にわたって延在すると共に、前記励起子が放射活性をもって減衰する前に移動する距離の幅特性を有し、これにより該装置に対する電界の印加の際に、前記第1および第2の重合体層の両者がそのそれぞれの波長で放射を発することを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。
- 請求項1記載のエレクトロルミネッセンス装置において、発光帯域の幅が200nm未満であることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。
- 請求項1または2記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第1の層が50nm未満の厚さを有することを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。
- 請求項1または2記載のエレクトロルミネッセンス装置において、前記第2の重合体層と前記第2の電荷担体注入層との間に半導体共役重合体の第3の層があることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。
- 請求項4記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第3の層が50nm未満の厚さを有することを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。
- 請求項4または5記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第3の層が、第2の電荷担体注入層に隣接するバリヤ層を構成することを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

のPPVであることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

- 請求項1乃至10のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第1の重合体層がポリ(アルキルチエニレン)から選択されることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。
- 請求項1記載のエレクトロルミネッセンス装置において、共重合体が、共重合体の際の形成の際の除去に対して実質的に安定な改質基を組入れることにより強化した共重合体の所定割合のビニル基を有する共役ポリ(アリーレンビニレン)共重合体であることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。
- 請求項1記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第1の層が約50nmの厚さを有するMEHPPVの層であり、第2の層が200nm未満の厚さを有するPPVであることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。
- 請求項1記載のエレクトロルミネッセンス装置において、約20nmの厚さを有する、第2の層と第2の電荷担体注入層との間のバリヤ層を備えることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。
- 請求項1記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第1の層が約500nmの厚さを有するP3DTの層であり、第2の層が約100nmの厚さを有するPPVであることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。
- 請求項4、5、6または17のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第3の層がPPVとPDMeOPVとの共重合体であることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。
- エレクトロルミネッセンス装置の製造方法であって、
正の電荷担体を注入するための第1の電荷担体注入層を設け、
前記電荷担体注入層の上に、第1の溶剤の溶液中において可溶性の重合体の第1の層を付着させて第1の所定の厚さとし、
第2の溶剤の溶液中において前記重合体の形態の重合体の第2の層を付着させて第2の所定の厚さとし、
デバイスを熱処理し、これにより前記重合体を不溶性であるその重合体へと変換し、
負の電荷担体を注入するための第2の電荷担体注入層を付着させる工程を含み、
第1および第2の層のそれぞれの少なくとも一部がデバイスの発光帯域に位置す

7. 請求項4、5または6のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第3の層が発光性であることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

8. 請求項1乃至7のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第1の層と第1の電荷担体注入層との間に更なる重合体層があることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

9. 請求項1乃至8のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第2の電荷担体注入層がカルシウムであることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

10. 請求項1乃至9のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第1の電荷担体注入層が、インジウム-酸化鋅であることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

11. 請求項1乃至10のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス装置において、半導体共役重合体が、ポリ(p-フェニレンビニレン)、ポリ(p-フェニレンビニレン)の置換誘導体、および当該重合体を含む共重合体よりなる群から選択されることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

12. 請求項1乃至10のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第1の重合体層が、MEHPPV、ポリ(2-メトキシ-5-(2-メチルベンチロキシ)-1,4-フェニレンビニレン)、ポリ(2-メトキシ-5-ベンチロキシ-1,4-フェニレンビニレン)、およびポリ(2-メトキシ-5-ドシロキシ-1,4-フェニレンビニレン)よりなる群から選択されるポリ(2,5-ジアルコキシフェニレンビニレン)であることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

13. 請求項1乃至12のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第2の重合体層が、次の式：



るよう第1および第2の所定の厚さを選択することを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置の製造方法。

21. 請求項20記載の方法において、請求項1乃至19のいずれかに記載のデバイスの製造に使用することを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置の製造方法。

明細書

エレクトロルミネッセンス装置発明の分野

この発明は、エレクトロルミネッセンス装置 (electroluminescent devices)特に発光層として共役重合体を有するこの種のエレクトロルミネッセンス装置 (デバイス) に関する。

発明の背景

本発明が関する複数のエレクトロルミネッセンス装置は、例えばPCT/R090/13148号に記載されている。バロウズ (Burroughes) らによるネイチャー (Nature) (1990) 347, 539の記事およびブラウン (Braun) とヒーガー (Heeger) によるアプライド フィジックス レターズ (Applied Physics Letters) (1991) 58, 1982の記事も参照することができる。

これらの装置は、溶液加工技術を使用して大きな面積に渡って作製することができるため、大面積の平坦なパネルディスプレイとしての可能性を与えるものである。これらのエレクトロルミネッセンス装置 (EL) の基本的な構造は、2つの電極の間に挟まれた重合体膜を備えるものであり、電極の一方によって電子が注入され、もう一方によって正孔が注入される。

ネイチャー誌 (Nature) の参考文献では、電荷注入電極の選択により電子および正孔の注入割合のバランスをとる重要性が認識されている。このような重合体については、電子の注入および転送の方が正孔の場合と比較して速くなるのがより容易でないことは明らかであるが、このことは、アプライド フィジックス レターズ (Applied Physics Letters) 誌の記事に説明されているように、カルシウムのような低い仕事関数の金属を陰極接着層として使用した場合に、デバイス効率が改良されるという事実によって示されている。ホタルミネッセンスに関する研究から、このような重合体における励起子について、放射活性のない重要な経路チャネル (non-radiative decay channel) は、消光部位として作用する

帶電欠陥への励起子の拡散によるものであることが特定されている。金属注入電極は多くの欠陥状態を有するものであり、発光 (重合体) 層とカルシウム (電極) 層との間に付加的な層を導入することにより、効率を実質的に向上させることができる。このためには、ポリ (メチルメタクリレート) PMMAマトリックス中の分子半導体、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール (ブチルPBD) が使用されている。この層は、金属接着層への励起子の移動を防止すると共に、電子の注入を増強するよう働くものである。これに関連して、「共役重合体に基く発光ダイオード：色および効率の制御」、ピー、エル、バーン (P. L. Burn) 、エー、ピー、ホームズ (A. B. Holmes) 、エー、クラフト (A. Kraft) 、アーヴィング、ブラウン (A. R. Brown) 、ディー、ディー、シー、ブラッドレイ (D. D. C. Bradley) およびアール、エイチ、フレンド (R. H. Friend) 、シンボジウムエヌ (N) 、エムアールエス (MRS) 秋季総会、ボストン、1991年12月、エムアールエス (MRS) シンボジウム講演録、247, 647-654 (1992) を参照することができる。

例えば、PCT/R092/03490号に記載されているように (この内容を参考によりここに援用する) 、PPVはそのバンドギャップを調節するため化学的に改変することができる。例えば、ポリ (2, 5-ジアルコキシフェニレンビニレン) は、PPVに対して0.4eV程度レッドシフトする。PPVとポリ (2, 5-ジメトキシ-p-フェニレンビニレン) 、PDMeOPVとの共重合体により、バンドギャップの精密な調整 (fine-tuning) が可能となる。更に、前駆体現留性基 (precursor leaving-groups) の削除した除去により、PPVの場合に対するギャップのレッドおよびブルーシフトの両者が可能となるが、この中、後者は、非共役基の存在による層に沿う共役が中断することによって達成される。

従って今まで、共役重合体を使用してエレクトロルミネッセンス装置から発せられた光の色に対して、手にすることのできる制御の量は既定されたままである。本発明は、より広い範囲のカラー発光を有するエレクトロルミネッセンス装置を提供することを意図するものである。

共役重合体層を使用するエレクトロルミネッセンス装置ではこれは未だ達成されておらず、単純な事項ではないが、その理由として、本発明者らは、少なくと

も2つの共役重合体層を設置し、一方が他方に対して有害な効果を与えることなく同時に励起させて放射を発出する必要があることを突き止めた。

共役重合体の2つの層を用いて作製したエレクトロルミネッセンス装置を開示するスマートモードP-A-0413861号を参照する。この装置 (デバイス) では、一方の層のみが励起されて放射を発出し、他方の層は光発光層への電荷の転送を増強するための電荷転送層として使用されている。

発明の要旨

本発明の1つの面によれば、正の電荷担体を注入するための第1の電荷担体注入層と、励起された際に第1の波長の放射を発するよう選択されたバンドギャップを有する半導体共役重合体の第1の層と、励起された際に第2の波長の放射を発するよう選択されたバンドギャップを有する半導体共役重合体の第2の層と、負の電荷担体を注入するための第2の電荷担体注入層と、前記層に対して電界をかけることを可能とする手段とを備え、第1および第2の層のそれぞれの少なくとも一部がデバイスの発光帯域に位置し、前記発光帯域は、正および負の電荷担体が互いに結合して励起子を形成するデバイスの捕獲領域にわたって延在すると共に、前記励起子が放射活性をもって減衰する前に移動する距離の幅特性を有し、これによりデバイスに対する電界の印加の際に、前記第1および第2の重合体層の両者がそのそれぞれの波長で放射を免することを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置が提供される。

前記したように、共役重合体に関して既に公開された研究からは、複数の層を使用して免した放射の色を制御するのが可能であることは、容易に明らかではない。

本発明者らは、励起子の放射活性な減衰を介して光が発出される発光帯域を形成するのか可能であることを見出した。この帯域は、励起子が形成されるデバイスの捕獲領域のものと略同一とすることができるか、またはそれを越えるものとすことができる、この場合は放射活性をもって減衰する前に励起子がそこから拡散する。従って、第1および第2の層の両者がこの特徴的な層内にある

部分を有することを確実にすることにより、励起子は両者の層に存在することとなり、第1および第2の層から放射が生じることとなる。この効果はここに説明する実験から正に明瞭に確認し得るものであるが、実際の観察を支持すべく展開し得る異なる理論がある。ここに説明する1つの理論は、励起子についての特徴的な拡散長さにより発光帯域の臨界的な幅が決定されるというものであるが、他の可能性もある。従って、本発明者らは、少なくとも2つの層が発光帯域内の部分を有するよう重合体層の厚さを選択することにより、多層エレクトロルミネッセンス装置の性質を制御できることを特定した。1つの面では、この発明は、異なるバンドギャップを有する幾つかの重合体層の使用に関して、ここで層の厚さは発光帯域より小さいか、またはこれと対比し得るよう選択するものとする。この結果、2以上の層で励起子が生じ、このことから2以上の層から光が発する。次いで、これにより、1つの層を用いて達成できるより広いスペクトル範囲を有する光が発せられる。これにより (必要に応じてカラーフィルターを共に用いて) 白色光源の製造が可能となり得る。

観察された効果の奥底にある理論がどのようなものである、実験的な証拠は、発光帯域の幅が50nm程度のものであるという効果に至る答である。従って、好適な選択では、第1の層は50nm未満の厚さを有するものとする。勿論、発出する放射の必要な色に応じて、2以上のこの種の層を設けることができる。一般的に言うと、発光帯域は200nm未満の幅に渡って延在し得るが、これは重合体層および電荷担体注入層の性状に依存する。

電荷担体注入層に対する発光帯域の配置は、重合体層内の電子および正孔の移動度および注入機能に依存し、後記するモデルを使用してそれぞれの特定の場合について決定することができる。

1つの選擇では、前記第2の重合体層と前記第2の電荷担体注入層との間に半導体共役重合体の第3の層があるものとし、第3の重合体層の厚さは50nm未満とする。発光帯域は、2つの層の一部、一方の層の一部と他方の層の全部、または2つの層の一部と他の層の全部を含むことができる。

エレクトロルミネッセンス装置は、必ずしも電界発光性ではないが、その代りにパリヤ層として機能する、第2の電荷担体注入層に隣接する共役重合体の付加

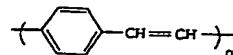
的な層を加えることができる。

好ましくは、第2の電荷担体注入層はカルシウムとし、第1の電荷担体注入層はガラス基材上に被覆されたインジウム-酸化錫とする。

ここで使用する「共役重合体」という用語は、主鎖が完全に共役し、鎖の長さに沿って延長されたパイ分子軌道を有するか、または実質的に共役するが、主鎖に沿って鎖の位置で無作為にもしくは規則的に共役が中断される重合体を示すものである。その範囲には、ホモ重合体および共重合体が含まれる。本発明は、薄いエレクトロルミネッセンスフィルムを形成し得るいずれの共役重合体も利用することができる。

特に、好適な共役重合体には、ポリ(p-フェニレンビニレン) PPVおよび当該重合体を含む共重合体が含まれる。それぞれの層に対して使用される重合体の好適な特徴としては、酸素、湿分および昇温した温度に対する露呈に対して安定であるべきであり、下部層に対する良好な接着性、熱およびストレスにより誘導される電離に対する良好な抵抗性、吸湿、膨脹、再結晶化または他の形態変化に対する良好な低抵抗性を有するべきである。更に、重合体層は、例えば、高い結晶化度および高い融融温度によって、イオン/原子移動過程に対して弾力的であるべきである。特に好適な重合体は、前記宮及した文献、特にPCT/WO90/13148号(この内容を参考によりここに援用する)に記載されている。特に適切な重合体は、ポリ(2, 5-ジアルコキシフェニレンビニレン)である。例として、MEHPPV、ポリ(2-メトキシ-5-(2-メチルベンチロキシ)-1, 4-フェニレンビニレン)、ポリ(2-メトキシ-5-ベンチロキシ-1, 4-フェニレンビニレン)、およびポリ(2-メトキシ-5-ドデシロキシ-1, 4-フェニレンビニレン)、または長い可溶化アルコキシ基、直鎖または分岐である少なくとも1つのアルコキシ基を有する他のポリ(2, 5-ジアルコキシフェニレンビニレン)がある。他の適切な共役重合体はポリ(アルキルチエニレン)から選択することもできる。1つの例はポリ(3-ドデシルチエニレン)である。

共役重合体の膜は、好ましくは次の式:

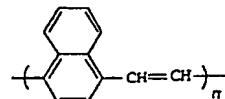


(式中、フェニレン環は、必要に応じてアルキル(好ましくはメチル)、アルコキシ(好ましくはメトキシまたはエトキシ)、または共役重合体における電界発光の性質を維持する他のいずれかの置換基からそれぞれ独立に選択される)以上での置換基を担持し得る)のポリ(p-フェニレンビニレン) [PPV] の膜とす。

その置換された誘導体を含むポリ(アリーレンビニレン)のいずれか、またはポリ(アリーレン)のいずれかも適切である。この明細書全体に渡って、「アリーレン」という用語は、ヘテロアリーレン並びに融合環構造を含む1以上の環構造を組み入れたアリーレンを含む全ての種類のアリーレンをその範囲に包含することを意図する。

ポリ(p-フェニレンビニレン)から誘導される他の共役重合体も、本発明のエレクトロルミネッセンス装置における重合体層として使用するのに適切である。この種の誘導体の典型的な例は、次のようにして誘導される重合体である:

(i) 式(1)のフェニレン環を融合環系により置換する、例えば、フェニレン環をアントラセンまたはナフタレン環系により置換して、例えば、次のような構造を与える:

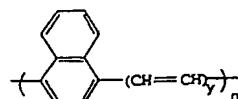
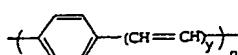


または共役重合体における電界発光の性質を維持する代替的な結合構成とする

こともできる。

これらの代替的な環系も、フェニレン環に隣して前記した種類の1以上の置換基を担持することができる。

(ii) それぞれのフェニレン環(または(i)に前記した他の代替的な環系)に隣接するビニレン部分の数を増加させ、例えば次のような構造を与える:



または共役重合体における電界発光の性質を維持する代替的な結合構成とともにできる(式中、yは2、3、4、5、6、7…を表す)。

ここでも同様に、環系は前記した種々の置換基を担持することができる。

これらの種々の異なるPPV誘導体は、異なる半導体エネルギーギャップを有し得る。エレクトロルミネッセンス装置内の層の順序付けは、個々のバンドギャップによって影響される。層は、層間の境界で荷電の捕捉がないように順序付けすべきである。

本発明で使用するのに特に適切な他の重合体は、PCT/WO92/03490号(この内容を参考によりここに援用する)に記載されている半導体共重合体である。好適な型様では、共重合体は共役ポリ(アリーレンビニレン)共重合体であり、共重合体の膜の形成の際の除去に対して実質的に安定な導筋基を含めることにより既和した一定割合の共重合体のビニル基を有するものである。既和したビニル基の割合により共役の程度を調節し、これにより共重合体の半導体バンドギャップを変調させる。

好ましくは本発明で使用する重合体は、共役した形態へと実質的に変換される前駆体として、または本質的に可溶性の重合体として加工され得るものとする。これに間違して、PCT/WO90/13148号(この内容を参考によりここに援用する)を参照することができる。

更に本発明によれば、エレクトロルミネッセンス装置の製造方法であって、正の電荷担体を注入するための第1の電荷担体注入層を設け、前記電荷担体注入層の上に、第1の溶剤の浴槽中の可溶性の重合体の第1の層を付着させて第1の所定の厚さとし、第2の溶剤の浴槽中で前駆体の形態の重合体の第2の層を付着させて第2の所定の厚さとし、デバイスを熱処理し、これにより前駆体を不溶性であるその重合体へと変換し、負の電荷担体を注入するための第2の電荷担体注入層を付着させる工程を含み、第1および第2の層のそれぞれの少なくとも一部がデバイスの発光領域に位置するように第1および第2の所定の厚さを選択することを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置の製造方法が提供される。

「エレクトロルミネッセンス装置の製造」と題した同日付で出願した本出願人による同時係属中の出願 (Page WhiteとFarrer Ref. 74148/VRD) (この内容を参考によりここに援用する)を参照することができる。

本発明のより良い理解のために、またこれをどのように実施して効果をもたらすかを示すために、例として添付図面をここで参照するものとする。

図面の簡単な説明

図1a、1bおよび1cは、a) PPV、b) PPVとPDMOPVとの共重合体、およびc) MEHPPVの化学構造を示す。

図2aは、対数-対数目盛で4つのデバイスのそれぞれの電界の強さに対する電流密度を示す。

図2bは、等分目盛で電圧に対する電流密度を示す。

図3a～3dは、4つのエレクトロルミネッセンス装置1～4の構造を概略的に示す。

図4は、(a)サンプルI、(b)サンプルII、(c)サンプルIII、(d)サンプルIV、(e)単層共重合体エレクトロルミネッセンス装置、(

特表平7-509339 (5)

f) 旦層PPVエレクトロルミネッセンス装置の電界発光スペクトル(全て1のピーク発光に対して標準化しオフセットしたもの)、(g)～(i) 重合体a、bおよびc自体の吸収スペクトルを示す。曲線gは重合体c) MEHPPVに対応し、曲線hは重合体a)に対応し、曲線iは重合体b)に対応する。

好適な膜層の説明

3つの異なる半導体ポリ(アリレンビニレン)を、この発明を説明するためには使用する。

(a) (図1a) ポリ(p-フェニレンビニレン)、PPVを、メタノールに可溶性のテトラヒドロオキシニウム(THT)残留性前躯体重合体から加工した。PPVは、約2.5 eVのπ-π*バンドギャップを有する。

(b) (図1b) PPVへのランダム前躯体共重合体と、メタノールに可溶性であるポリ(2,5-ジメトキシ-p-フェニレンビニレン)、PDMeOPVとから共重合体を調製した。単量体の供給比率は9:1とした。この種の共重合体の合成は、例えば、ビー、バーン(P. Burn)らによりエムアールエス(MRS)、ボストン、1991年で提示され、マット、レス、ソック、シンプル(Inst. Res. Soc. Symp.) 1992 247, 647-654で公開された「共役重合体に基くLED:色および効率の制御」と題された論文に記載されている。ここで使用する実験条件下で、熱変換後に得られる重合体のバンドギャップは、ジアルコキシ置換フェニレンに隣接するビニル炭素における除去されていないメトキシ基の存在のために、PPVに対してブルーシフトする。この結果得られる共重合体は、約2.6 eVのπ-π*バンドギャップを有する。

(c) (図1c) 使用した第3の重合体は、ポリ(2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシロキシ)-1,4-フェニレンビニレン)、MEHPPVである。長いアルキル側鎖基のために、PPVのこの誘導体は可溶性であり、クロロホルムから加工するものとした。これは約2.2 eVのπ-π*バンドギャップを有する。

PPVのTHT残留性前躯体および共重合体の両者は、溶剤の溶液でのスピノンコートにより載置することのできる種類のものであり、乾燥させると安定な層

を形成し、この上に更なる層を載置することができる。これにより、一旦層を乾燥させたならば、付加的な重合体層の積続する付層により最初の層が除去されることができないため、多層構造の構成が可能となる。2つのTHT残留性前躯体重合体はクロロホルムに不溶性であるが、メタノールには可溶性である。MEHPPVはクロロホルムに可溶性であるが、メタノールには不溶性である。この溶剤の差異により、MEHPPVの除去を伴うことなくMEHPPVの層の頂部上に前躯体の層をスピノンコートすることが可能となる(逆もまた同じ)。かくして3つの異なる重合体により構成される多層構造を作製した。

共役重合体の多層デバイスを次のように構成した。インジウム-酸化錫(1TO)被覆したガラス基板をアセトンを用いて、その後にプロパン-2-オール(オール)を用いて、両者とも超音波浴中で完全に清浄化した。重合体または前躯体の層(前記説明したように一方が他方の頂部上にあるものとする)をスピノンコートすることにより多層構造を形成した。全ての層は露素を満たしたグローブボックス(O₂とH₂Oの含有量:10 ppm)内でスピノンコートした(全ての後続する加工工程もこの中で行った)。重合体層の膜厚は、スピノン速度および溶液濃度の両者の調節によって次のように設定した:共重合体は2.0 nm、MEHPPVは5.0 nm、およびPPVは5.0 nm以上。個々の重合体層および全体の重合体層の厚さは、デクタクIIA表面輪郭測定装置(Dektak II A surface profiler)を用いて測定した。200°Cで真空中(10⁻⁶トル)にて12時間サンプルを熱変換し、前躯体重合体を変換した。カルシウム接点をサンプルの上に真空蒸着させ、サンプルを密封封止した。サンプルの面積は1 mm²とした。ここでは4つの多層デバイス構造について検討した。構成の詳細を表1にまとめると共に図3a～3dに示す。

図3aに示すデバイス1を形成するために、最初に共重合体(b)への前躯体を用いて2.0 nmの厚さで(層21)、インジウム-酸化錫被覆ガラス基板1上にスピノンコートした。この層を乾燥させた後、PPV(a)への前躯体を2.30 nmの厚さで(層22)スピノンコートにより載置し、乾燥させた。最後に、MEHPPV(c)の層23を5.0 nmの厚さでスピノンコートにより載置した。層21および22はメタノールの溶液に載置し、層23はクロロホルムの溶液で載置し

た。その後にサンプルを熱処理し、層21では共重合体へと、層22ではPPVへと前躯体の熱変換を生じさせた。最後に、層23上にカルシウム接点2を真空蒸着した。

図3bに示すデバイス11は次のように形成した。インジウム-酸化錫被覆ガラス基板1上に、5.0 nmの厚さでMEHPPVの第1の層31をスピノンコートし、これを乾燥させた後、PPV32への前躯体を5.0 nmの厚さでスピノンコートし、乾燥させた。その後、共重合体33への前躯体を2.0 nmの厚さでスピノンコートにより載置した。第1の層31はクロロホルムの溶液で載置し、第2および第3の層32、33はメタノールの溶液で載置した。デバイスを熱処理し、層32および33の前躯体をそれぞれ重合体PPVおよび共重合体へと熱変換した後、カルシウム接点2を層33の上に真空蒸着した。

図3cに示すデバイス111は次のように形成した。インジウム-酸化錫被覆ガラス基板1上に、共重合体への前躯体の第1の層41を2.0 nmの厚さでスピノンコートした。前躯体を乾燥させた。MEHPPVの第2の層42を5.0 nmの厚さでスピノンコートにより載置して乾燥させた後、PPVへの前躯体の第3の層43を1.50 nmの厚さでスピノンコートにより載置する。この層が乾燥した後に、共重合体への前躯体の第4の層44を2.0 nmの厚さでスピノンコートにより載置した。その後デバイスを熱処理し、前躯体をそのそれぞれの共重合体へと熱変換し、層44の上にカルシウム接点2を真空蒸着した。

図3dに示すデバイス11Vは次のように形成した。インジウム-酸化錫被覆ガラス基板上に、共重合体51への前躯体を2.0 nmの厚さでスピノンコートした。その後これを乾燥させた。PPV52への前躯体を3.0 nmの厚さでスピノンコートにより載置して乾燥させた後、共重合体53への前躯体を2.0 nmの厚さでスピノンコートにより載置した。その後サンプルを熱処理し、第3の層53上にカルシウム接点2を真空蒸着した。

これらの構造において、カルシウム接点2は負の電荷担体を注入するための陰極として働き、インジウム-酸化錫は正の電荷担体を注入するための陽極として働く。参照番号4は負の接点を示し、参照番号6は正の接点を示す。

デバイス11、111および11Vにおいて、カルシウム接点2に隣接する層は、

熱処理後に普通溶剤に不溶性である共重合体の層である。この層は、発光領域への電荷担体の注入を可能としながら、陰極を化学的攻撃から遮蔽するバリア層として作用する。共重合体のこの層は、反応性の陰極から放出された移動性のイオンの重合体層を介する並行に抵抗するようにも働く。更にこれは、強度、機械的剛性および高温における安定性をデバイスに与えるものである。更にこれは、必要な色や発光の高い効率のようなMEHPPVの望ましい性質を活用できるよう、可溶性の重合体(MEHPPV)を保護するものである。図1bに示したものに代えてバリア層として使用することのできる他の共役重合体または他の重合体には、PPVのメトキシ置換前躯体重合体、ジメトキシンPPV、ジメチルPPV、ポリアニリンおよび誘導体、ポリビニルカルバゾール、ジメチルPPVと他のいずれかのより高いπ-π*バンドギャップの重合体との配合物がある。

前記説明したように、インジウム-酸化錫被覆ガラス基板はデバイスの陽極として働く一方、カルシウム接点2は陰極として働く。これらにより、層を横切って電界をかけるのを可能とする手段が構成される。

ケイスレイ(Keithley)230電源を用いてITOに対して正のバイアスをかけることによりデバイスを駆動し、ケイスレイ195Aマルチメーターを用いて電流をモニタした。ITO基板を介して電界発光(EL)を観察した。一体化された光出力は、大面積の較正したシリコンフォトダイオードをフォトアンペアモードでモニタし、1MΩの抵抗体に対する電圧としてフォト電流を測定した。スペクトル解像EL測定は、コデルゲ(Coderg)PH1ダブルモノクロメーターとハママツR943-02光電子増倍管とを使用して行った。注入した電荷当たり生成されたフォトとしてここで定義する内部量子効率は、約5 c.d./m²のデバイス輝度で測定した。内部量子効率を計算する際は、ブラウン(Brown)らにより著述された「合成金属(Synthetic Metals)」の1992年版の記事に記載されているように、ガラス基板による屈折の効果を考慮した。UV/可視吸収スペクトルは、シリカ基板上にスピノンコートした重合体のサンプル上で、パーキン・エルマー(Perkin Elmer)λ9分光光度計を用いて記録した。

4つのデバイス構成は、赤～黄／緑の色の発光を示す。これらのデバイスについての電気的および光電的特性を表1、並びに図2a、2bおよび4に示す。表

特表平7-509339 (6)

1では、ITO接点1から数字の順序で層を示す。図2aおよび2bでは、異なる厚さの組合せた重合体層は異なる駆動電圧を与えるが、これらは電界に対する電流密度について汎用的な曲線を与えるよう目盛りを付していることを範囲すべきである。図2bは、4つのデバイスの電界電圧特性に対する電流密度を示す。図4は、種々のデバイスからの発光スペクトルを示す（スペクトルは、ピークの発光波長で新しいピーク高さを与えるようオフセットされ、標準化されたものである）。PPVおよび共重合体の単層デバイスからの発光スペクトルも示す。3つの重合体の吸収スペクトルも示すが（曲線g, h, i）（1のピークカーカー吸収係数を与えるよう標準化した）、異なる光のバンドギャップを示している。

図2aおよび2bは、順バイアスの下での電流密度は、当初電界によって決定されることを明らかに示す（個々の層の厚さの合計により割った印加電圧として計算した）。ピー、エル、バーン（P. L. Burn）らによる前記参考文献で言及されたPPVおよびブチルPBD/PMMA層を用いて形成されたデバイスについて得られた結果と異なり、ここで検討したデバイスは重合体層の間の界面における空間電荷の大きい帯域を示さない。また、金属電極層と接触する重合体についてのバンドギャップの小さな差異が、電荷注入のための閾電界に実質的に影響を与えることもない。

種々の構造は所定範囲の異なる発光色を与えるが、これらを解析することにより、どの重合体層が励起子の放射活性減衰のための部位として作用しているかを特定することができる。

構造1は、單一の重合体層、この場合はMEHPPVの発光スペクトル特性を示すのみの構造であった。PPVまたは共重合体層で絶縁する励起子からの発光スペクトルに対する寄与はない。約2.35eVのエネルギーでは発光がないためであるが、これに対してPPVおよび共重合体の両者の発光スペクトルは、2.35eVで強い発光強度を有する。恐らくこのために、電子の注入がデバイスにおける制限過程となり、このため電子および正孔が電子注入カルシウム接点2に隣接する再結合領域で出会うこととなる。MEHPPV層で形成された励起子が、より大きいバンドギャップを有する他の重合体層へと移動するには好ましくない。同じ議論によって、PPV層からの発光スペクトルに対する寄与が何もないこと

は、この層では電子-正孔の捕獲（electron-hole capture）が生じておらず、このため電界の影響下で電子はMEHPPV層を介してPPV層へと移動しないことを示している。共重合体およびPPV層は、正孔輸送層として作用している。発光スペクトルは、驚くべきことに、熱変換過程はMEHPPVに損傷を与える、またはこれを変化させないことも示している。

構造1は構造1と同一の重合体層の組合せを有するが、他の様式で構成されたものである。このデバイスの発光スペクトルは、発光は1.55eV未満から2.5eVを越えて広い。1.75eVでは、PPVおよび共重合体の両者は無視し得る発光であるが、サンプル1の発光はなおピーク発光の15%を越えており、これはMEHPPV層に局在する励起子の放射活性の減衰による筈である。同様に、2.35eVではMEHPPVの発光はゼロであるが、サンプル1の発光は、このサンプルについてのピーク発光のなお30%を越えているため、このエネルギーにおける発光は共重合体またはPPV層に局在する励起子の減衰による。従って、このデバイスは、明らかに1を越える重合体層から発光する共役重合体デバイスの例である。種々の重合体層における励起子の発生の性状は後に説明する。

構造11は、構造1の場合と極めて類似する発光スペクトルを有する。従って、このデバイスの発光は、前記説明したのと同じ理由により、MEHPPV層およびPPVまたは共重合体層の少なくとも1つに局在する励起子の減衰によって影響される。付加的な共重合体層は、発光スペクトルに対しては無視し得る効果を有するものであると考えられ、ITOに隣接する付加的な共重合体層には励起子は実際に局在しないと推定される。このデバイスも、MEHPPVが他の層によって両方の接点から分離されているために、重合体多層デバイスの塊質の中で励起子の減衰が生じる例である。

構造1Vは、PPV層および共重合体層の両者からの寄与のある発光スペクトルを有する。発光スペクトルは、2.07、2.26および2.39eVでフォノン構造を示すが、これは共重合体におけるよりも明瞭であるにも拘らず、PPVの場合より明白なものではない。

これらのデバイスは負および正の電場における電子および正孔の注入によって

作動し、電子-正孔捕獲を伴って励起子を形成し、これがその後放射活性をもって減衰し得る。幾つかの重合体の層の導入に伴う電流密度-電界の強さの大きな変化はないため、恐らく、これらの層の間の界面における空間電荷の帯域に帯着する電荷の封じ込めは殆どまたは全くない。よって、内部電界の変更は殆どなく、電荷注入および電荷移動の条件は、類似するバンドギャップを有する幾つかの重合体の層の存在によってそれ程影響を受けない。

構造11-1Vでは、幾つかの重合体層における発光は、50nmを越える合計の厚さの発光帯域で観察することができる。この広い発光帯域を生じさせる移動性の分子種を同定するのは興味深い。移動性の分子種の2つの候補は、(i)電荷担体および(ii)中性励起子である。これらの荷電した分子種および中性の分子種の挙動に応じて、広い電子-正孔捕獲帯域が狭小であるものの、励起子の拡散が広い発光帯域を生成するよう作用する界面からの距離における挙動が見られるのを期待することができる。

従って、エレクトロルミネッセンス装置内における共役重合体の層の正確な厚さおよび配置を、ここに説明するモデルを参照して、重合体バンドギャップ、重合体における電子-正孔移動度、および励起拡散の寿命に関する値を知ることから確認することができる。最初に2つの単純なモデルによってこれらの事例を概説し、2つの模型によって生ずる幅の見積りを与えるものとする。

(i) 電子-正孔捕獲帯域の幅

電子-正孔捕獲がクーロン引力によって媒介され、半径 r 捕獲（ $r_{capture}$ ）の球体内で生じるものとし、この引力は熱エネルギーを越えると考えよう。すると：

$$kT = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \text{ capture}$$

$$\therefore r_{capture} \approx \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 kT}$$

相対説電率 ϵ_r について約4の値をとるとすると、室温ではおよそ $r_{capture} \approx 1.4\text{ nm}$ となる。デバイスを介する電荷のドリフトについての単純なモデルから、界面における担体輸送のパリヤの非存在下では、正および負の電荷担体の空間電荷密度は低く、電子-正孔捕獲帯域の幅は、例11-1Vで使用した重合体層の厚さの範囲にするとモデル化できる。電流密度 J および担体移動度 μ の電界 F では、担体密度 p は次の式によって与えられる：

$$p = J / eV = j / eF\mu$$

$J = 1\text{ mA/cm}^2$ および $F = 10^4\text{ V/m}$ の典型的なデバイスの動作値をとり、大半の類似する共役重合体において観察されているように、移動度 $\mu = 10^{-4}\text{ cm}^2/\text{V sec}$ と仮定すると、 p 型の担体は担体密度 $p = 6 \times 10^{10}\text{ m}^{-3}$ を与える。これは約1.20nmの担体-担体分離を与えるものである。

電子が移動度 μ を有するとすると、時間 t において電子が受けける衝突の数は $tF(\mu + \mu_e)$ である（式中、 μ_e は衝突断面積である）。全ゆる衝突が捕獲に帰着すると仮定すると、次の式によって与えられる電子-正孔捕獲帯域の幅 $W_{capture}$ を見積ることができる：

$$W_{capture} = \frac{\mu_n}{(\mu_n + \mu_p)p\sigma} = \frac{\mu_n \mu_p eF}{(\mu_n + \mu_p)j\sigma} = \frac{\mu_n}{(\mu_n + \mu_p)pr_{capture}^2}$$

ここでの値を使用し、前記見積った正孔の移動度に基き、かつ新しい電子および正孔の移動度を仮定すると、およそ $W_{capture} \approx 4000\text{ nm}$ の値となることが分る。この幅は、ここで認められるより遙かに大きく、陰極付近の遙かに小さい厚さへ

特表平7-509339 (ア)

の付じ込めは、確かに低い電子の移動度に起因すると考えられる。

(i i) 駆起子位散長さ

起点からの変位の固有分散 $\tau^2 \sim D \tau$ を有する準純な駆起子位散式を想定することができる。0.25 nsを越える駆起子の寿命 τ がPPVにおいて測定されている。分子半導体における位散係数Dの大きさの典型的な値は $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 程度であり、これらの共役重合体における係数はこれを越えない。従って、これらの値は、1~5 nmの駆起子の位散長さの見積りを与える。

多層発光は構造I~IVにおいてのみ観察されるが、最初に構造Iの解析を考えることは有意義である。構造Iの発光スペクトルはMEHPPV層の単一重合体層に特徴的であるため、再結合帯域は恐らくMEHPPV層の50 nmの厚さ内に限られる。前記した解析から、電子の移動度が $10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{Vsec}$ 未満である場合は、このような帯域厚さは、クーロン相互作用による電子-正孔捕獲に対してのみ一貫性のあるものである。有機半導体における少數の担体の移動度は、多数の担体のものよりしばしば有意に小さいため、これが真相であると考えられる。他の説明としては、MEHPPV層からPPV層への電子の移動に対するバリヤがあるため、再結合帯域がMEHPPV層に制限されるというものである。

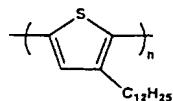
既に示したように、構造I~IVにおいては、スペクトルシフトは、カルシウム接点に隣接するだけに止まらず層内に発光が生起することを示している。発光層の幅は電子-正孔捕獲帯域の幅に従って、決定されるというシナリオでは、電子はPPVからMEHPPVへと通過するため、これらの全ての構造における電子の移動に対するバリヤは存在しない。このように、電子-正孔捕獲帯域は、幾つかの重合体層を介して延長し、構造I~IVにおいては200 nm以上に渡っている。よって駆起子は幾つかの異なる重合体層で形成された後、幾つかの重合体層で放射活性をもって減衰し、観察された発光スペクトルを与える。よって、構造Iにおいては、再結合帯域は電子注入接点の50 nm以内であり、1つの層のみからの発光が観察される。MEHPPV層を出る電子の移動に対するバリヤのために、再結合帯域は恐らくこの構造では制限される。

本発明者らは、これらのエレクトロルミネッセンス装置における特徴的な発光帯域の幅は、一部は電子-正孔捕獲についての統計処理により決定されると考

るが、他の可能な説明はある。この種のもの1つは、再結合は(構造Iにおいて)カルシウム接点に隣接する50 nmの帯域内で生起し得て、再結合帯域から異なる発光帯域へのその後の駆起子の転送があるというものである。この転送は幾つかの機構によって生じ得る。第1に、吸収およびより長い波長での再発光があり得るが、これはここで検討するデバイスについては意味のあるものではない。これについての1つの理由は、発光率が100%ではないとして、デバイス効率の付加的低下を認めることを予期し得るというものである。実験的には、表1にまとめたように、1つのデバイスから他のデバイスに渡る効率の変動は殆どない。

第2に、1つの層から他の層への駆起子の位散がある可能性がある。PPVにおける一重項駆起子についての放射活性寿命は1 ms程度である。測定されたホトルミネッセンスの寿命はそれより短く、競合する非放射活性の説明機構があることを示すが、寿命は室温では250 ps以上であり、これは説明の前に重合体を介する駆起子の位散を可能とするものである。PPVの層内における光励起によって生成した駆起子の移動についての説明は、吸収およびホトルミネッセンスペクトルの比較によって与えられる。吸収スペクトルにおいて予期されるフォン構造が駆逐されるよう、隣接共役長さ、従って、バンドギャップにおける相当な広がりを示す重合体サンプルにおいてさえ、発光スペクトルは明瞭なバイプロニック構造を示し、このように発光の前に形成された駆起子が、中断されない共役の最大長さをもって、従って、より低いバンドギャップをもって該部分を移動したことを示している。駆起子の位散は分子半導体においては十二分に研究されており、これらの共役重合体層における条件下では、直接ホッピングまたはフェルスター(Förster)転送によって生起すると考えられる。半導体中にドーパントとして選択的に導入することのできる、より長い波長の発光を有する発色團へのエネルギー転送は、十分に研究された現象である。

この発明の更なる例を以下に説明する。MEH-PPVに代えて、異なる可溶性の共役重合体を使用する。使用する重合体はポリ(3-ドデシルチエニレン)、P3DTであり、その化学構造は次の通りである：



この重合体は、ドデシル側鎖によって可溶性であり、例えば、クロロホルムの溶液から処理される。これは良好なホトルミネッセンスを示し、エレクトロルミネッセンス装置において機能することが示された。

例Iの2つの前躯体経由層に代えて、ITO接点上にP3DTの層(厚さ500 nm)を用い、更に頂部にスピンドルコートして100 nmの厚さとしたPPV前躯体の層を用い、その後に加熱してPPVへと変換し(200°C、12時間)、例Iと同様の様式でデバイスを製造した。最終段階としてこの上にカルシウムを蒸着した。

これらの特定の厚さは成功するものであることが分ったが、P3DTについては500 nm未満の厚さを有するものが望ましい、両者の層の少なくとも一部がデバイスの発光帯域にあるという条件で、これは許容し得るものである。

このデバイスは電荷注入について高い閾値電圧を示し、容易に見ることのできる発光を与えるには80 V以上を必要とする。この高い駆動電圧は、P3DT層の相当な厚さによるものである。このデバイスについての量子効率は約0.08%であると認められた。

出力された光は内眼では深い赤であると観察され、相当にPPVの赤に対してP3DTの発光の特徴を示した。PPV層からの発光はP3DT層を介して目視されたが、ITO/ガラス基板は、P3DTによるPPVの発光の吸収によって強く減衰されたようである(PPVの発光は、より低いバンドギャップを有するため、P3DTの吸収バンドに該当する)。

このデバイスは様々な特徴を示す：

(i) 発光は、隣接に直ぐ隣接していない層で生成される。PPV層からも発

光が観察されることが理由あるものとして期待される(例II参照)。したがってこれは多層発光デバイスの他の例であるが、1つの層が他の層によって生成された光を吸収する問題が重合体層の厚さにより回避されるよう、最適には改変されるべきである。

(ii) 更に、これは前躯体重合体の層が可溶性の重合体層上に逐次設置されたデバイスであって、重合体の異なる溶解度の利点があり、共役形態へ変換するのに必要な熱処理の後も構造が残存するものである。

産業上の利用可能性

以上をまとめると、本発明者らは、1を越える層からの発光を伴う多層エレクトロルミネッセンス装置を製造できることを突き止めた。この種の多層構造は、所定範囲の用途においてデバイス特性を調整するために使用することができる。例えば、少なくとも2つの重合体層を同時に発光させるよう配置することができる。これにより、単層で達成できる場合より広いスペクトルの生成が可能となり(構造I、IIおよびIV参照)、白色光源の製造を可能とすることができる。

突き止めた特に重要な点は、発光が生起するデバイスの領域を十分に広く配置することができるため、幾つかの重合体層が同時に発光することができるというものである。恐らくこの理由は、第1に、2つの重合体層の間の界面で電荷の捕獲がない状態では、電子-正孔捕獲過程は少なくとも50ナノメートルの重合体の厚さを必要とし、このためこの厚さの領域で駆起子が形成されることにある。第2に、一旦形成された駆起子は減衰する前に位散し得て、この位散の過程により発光帯域の幅を更に広げることができる。本発明者らは、最適の性能のために、以下の点を考慮するようデバイスを製造すべきであることを特定した。例から明らかなように、発光は通常隣接に隣接する重合体の領域から見られるものである。このことは、電子の注入は正孔の注入より困難であり、かつてまたは電子は正孔より低い移動度を有することを示す。したがって、1を越える層からの発光は、適切な層を後後に密接して付着させたデバイスで達成される可能性が高い。他の決定的な特徴は重合体層のバンドギャップである。重合体層の不適切な

順序付けは、陰極に隣接して低いバンドギャップの並合体 (MEHPPV) が存在する例1で認められたように、1つの層内のみにおける励起子の完全な捕獲に帰着し得る。よって、好ましくはバンドギャップは、電荷担体の輸送および捕獲を助成するような順序とする。

表1：4つの多層エレクトロルミネッセンス装置の特性

サンプル番号	I	II	III	IV
層1 厚さ (nm)	共重合体 20	MEHPPV 50	共重合体 20	共重合体 20
層2 厚さ (nm)	PPV 230	PPV 50	MEHPPV 50	PPV 30
層3 厚さ (nm)	MEHPPV 50	共重合体 20	PPV 150	共重合体 20
層4 厚さ (nm)			共重合体 20	
発光の色	赤	オレンジ	オレンジ	黄
量子効率、 η (%)	0.30	0.22	0.24	0.16
生成に必要な電界 (V/cm)				
1 mA/cm ²	8.0×10^4	7.1×10^4	7.4×10^4	7.1×10^4
2 mA/cm ²	8.6×10^4	7.7×10^4	7.9×10^4	7.7×10^4

重合体層1は、ITO接点の頂部に直接スピノコートした。カルシウム接点は、重合体層3（またはデバイスIIIの場合は重合体層4）の頂部に蒸着した。

Fig. 1c

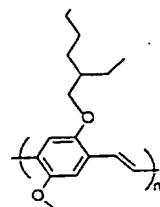


Fig. 1a

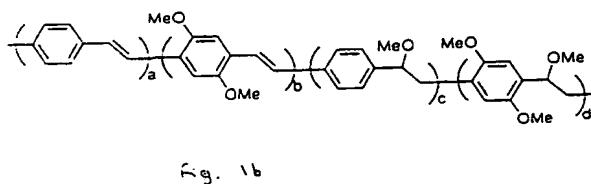
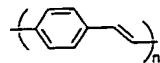


FIG. 2a

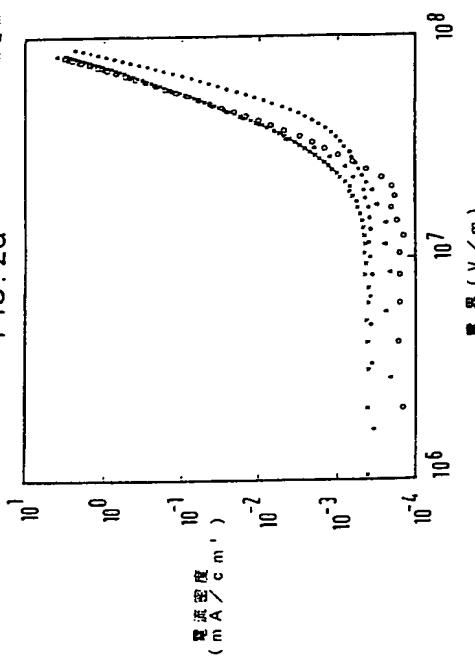


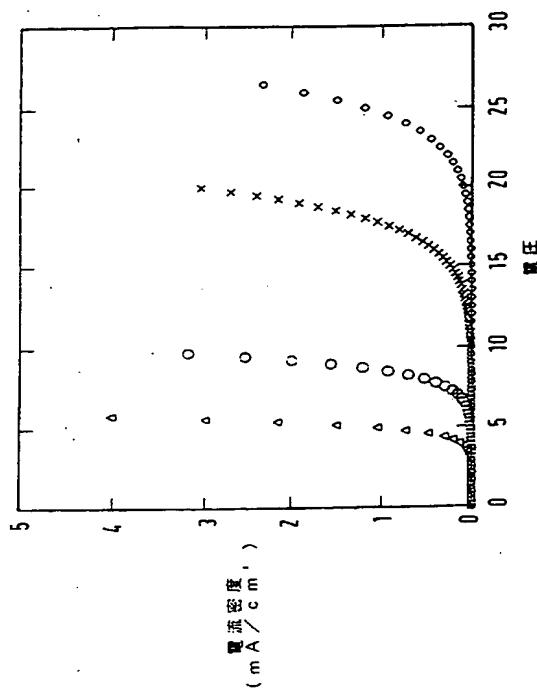
FIG. 2b
• 情造 I
• 情造 II
• 情造 III
• 情造 IV

FIG. 4

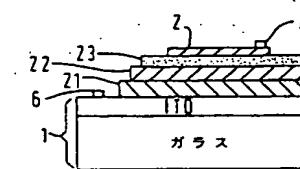
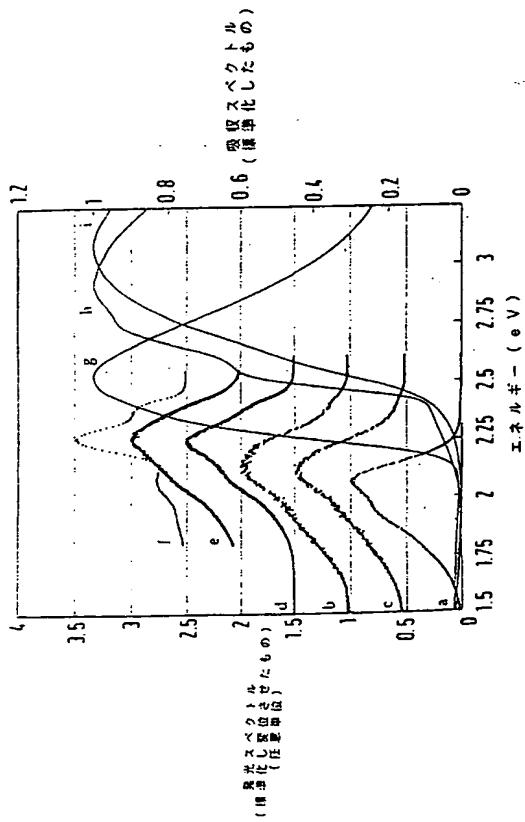


FIG. 3a

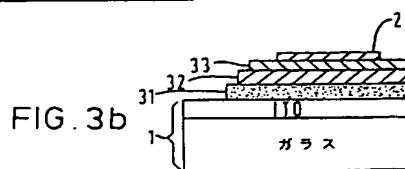


FIG. 3b

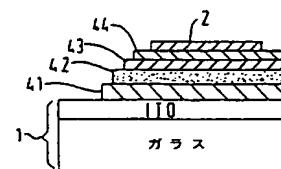


FIG. 3c

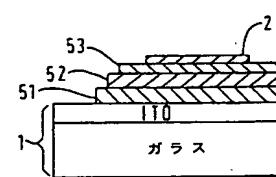


FIG. 3d

国際調査報告 PCT/GB 93/01574

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If known) Classification Mark, Section 024
International Patent Classification (IPC) or in this Report Classification (IPC)
Int. Cl. 5 H05B33/14; H05B33/10; C09K11/06

II. FIELDS SEARCHED
IPC Classification Searcher¹
Classification System
Characterization Searcher
Characterization System
Int. Cl. 5 H05B ; C09K

Characterization Searcher other than International Classification
in the Europe and non-Document are included in the Photo Searcher²

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT³

Country ⁴	Character of Document ⁵ (e.g. International, Patent application, or the relevant patent) ⁶	Reference to Classification ⁷
E	EP,A,0 553 050 (TOSHIBA) 4 August 1992 see claims 1-14; example 36	1-7,10
A	EP,A,0 443 861 (SUMITOMO) 28 August 1991 cited in the application see claims 1-14	1-3, 11-14
A	EP,A,0 390 551 (TOSHIBA) 3 October 1990 see claims 1-16	1-7,10
A	WO,A,9 203 491 (CAMBRIDGE RESEARCH) 9 March 1992 see claims 1-28	11-13
		1-10

¹ Special computers of great importance
² Document published after the international filing date or priority date and in conflict with the application but considered to be of particular relevance
³ Document published or filed in or after the international filing date
⁴ Country of publication or the country where the document was filed
⁵ Character of document
⁶ Character of document
⁷ Reference to classification may be given in the order of classification, the relevant International Classification or International Patent Classification, the relevant European Classification or European Patent Classification, the relevant Japanese Classification or Japanese Patent Classification, the relevant American Classification or American Patent Classification, each classification being given in a particular order, and the number of the class or class group itself

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search 29 SEPTEMBER 1993	Date of Filing of the International Search Report 13.10.93
International Searching Authority EUROPEAN PATENT OFFICE	Signature of International Officer DROUOT M.C.

PCT/GB93/01574 (1993-09-29) 1/1

RELEVANT DOCUMENTS		International Application No.	PCT/GB 93/01574
Cited in Document, and Information, with respect to the relevant passage		Reference to Class No.	
A	WO-A-9 203 490 (CAMBRIDGE RESEARCH) 5 March 1992 cited in the application see claims 1-51	11-13,15	
A	WO-A-9 013 148 (CAMBRIDGE RESEARCH) 1 November 1990 cited in the application see claims 3-27	1-3,13 11-13	

This section lists the patent family members relating to the patent document cited in the above-mentioned international search report.
The numbers are to be used in the European Patent Office EPO file-...

The European Patent Office is at any time for these patentary rights and owner given for the purpose of information. 29/09/93

Patent document cited in search report	Pending date	Patent family members(*)	Pending date
EP-A-0553950	04-08-93	None	
EP-A-0443861	28-08-91	JP-A- 3244630 JP-A- 3271087 JP-A- 4145192	31-10-91 04-12-91 19-05-92
EP-A-0390551	03-10-90	JP-A- 3230583 JP-A- 3230584 JP-A- 3115486	14-10-91 14-10-91 16-05-91
WO-A-9203491	05-03-92	AU-A- 8436091 AU-A- 8501691 CA-A- 2089481 CA-A- 2089482 EP-A- 0544771 EP-A- 0544795 WO-A- 9203490	17-03-92 17-03-92 25-02-92 25-02-92 09-06-93 09-06-93 05-03-92
WO-A-9203490	05-03-92	AU-A- 8436091 AU-A- 8501691 CA-A- 2089481 CA-A- 2089482 EP-A- 0544771 EP-A- 0544795 WO-A- 9203491	17-03-92 17-03-92 25-02-92 25-02-92 09-06-93 09-06-93 05-03-92
WO-A-9013148	01-11-90	AU-B- 625615 AU-A- 5428590 EP-A- 0423283 JP-T- 4500582	30-07-92 16-11-90 24-04-91 30-01-92

* For more details about the status, see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/93

フロントページの続き

(72)発明者 ブラッドリー ドナル ドナット コーナー¹
イギリス国、ケンブリッジ シャイアーハンジー 8 5 キューティー ニュー ウィンボル ケンブリッジ ロード 48
(72)発明者 バーン ポール レスリー
イギリス国、オックスフォード オーエックス 1 3 キューワイ サウス バークス ロード ダイソン ベリンズ ラボラトリ一 (番地なし)

(72)発明者 クラフト アルノ
ドイツ連邦共和国、ディー40231 デュッセルドルフ カールーゲッセン ストラーゼ 170

(72)発明者 ブラウン アダム リチャード
オランダ国、ヴァル ケンスワード 553 ビーイー デ クレイエンビーグ 199

(72)発明者 パローグス ジェリミー ヘンリー
イギリス国、ケンブリッジ シービー 5 8 エヌエイチ リバーサイド 51

(72)発明者 グリーンハム ネイル
イギリス国、ケンブリッジ シービー 2 1 ティーエル トリニティー レーン クレア カレッジ (番地なし)